

* L6 ANSWER 12 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 117:16907 HCA

TI Aromatic nonlinear optical material containing carboxylic acid and urea derivative

IN Takeya, Yutaka

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04036731	A2	19920206	JP 1990-141598	19900601

OS MARPAT 117:16907

AB The material consists of an urea deriv. and a carboxylic acid
XX1Z(CH:CH)nCH:C(CO2H)CN (n = 0, 1, 2; Z = C5-14 arom. group; X, X1 = R10,
NR2R3, SR4, CN, NO2, CO2R5, OCOR6, CONR7R8, N(R9)COR10, R11; R1-11 = C1-8
hydrocarbon group, H). A material contg. 2-cyano-5-(4-methoxyphenyl)-2,4-
pentadienoic acid and 1,1-dimethylurea showed high 2nd harmonic
generation.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04036731 A**

(43) Date of publication of application: 06 . 02 . 92

(51) Int. Cl.

**G02F 1/35
// C09K 9/02**

(21) Application number: 02141598

(71) Applicant: TEIJIN LTD

(22) Date of filing: 01 . 06 . 90

(72) Inventor: TAKEYA YUTAKA

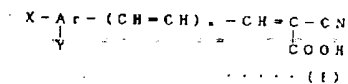
(54) NOVEL AROMATIC NONLINEAR OPTICAL
MATERIAL

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To utilize the above material as an optical bistable element and switching element by forming a solid soln. of various kinds of carboxylic acids contg. cyano groups and urea deriv. without having inversion symmetry.

CONSTITUTION: This arom. org. nonlinear optical material consists of the solid soln. of the carboxylic acids expressed by general formula (I) and the urea deriv. In the formula (I), Ar denotes 5 to 14C arom. group. In the formula (I), X and Y are a hydrocarbon group. The substituents exclusive of a hydrogen atom exist preferably in a -CH=CH- group, p- position or o- position if either of X and Y is the hydrogen atom. The substituents exist preferably in p- position or o- position if both of X and Y are the exclusive of hydrogen atoms. This solid soln. is preferably formed of the carboxylic acids and the urea deriv. at 1:5 to 5:1 molar ratio. The resulted solid soln. has the form of a crystal, has excellent moldability, can be shaped to various kinds of elements and is applicable to a nonlinear optical application field.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-36731

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月6日

G 02 F 1/35
// C 09 K 9/02

5 0 4

Z

7246-2K
8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 新規な芳香族系非線形光学材料

⑯ 特 願 平2-141598

⑰ 出 願 平2(1990)6月1日

⑱ 発 明 者 竹 谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑳ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

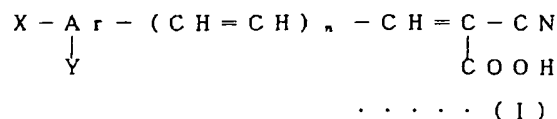
明 細 書

1. 発明の名称

新規な芳香族系非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)



〔式中、nは0、1または2を、Arは炭素数5～14の芳香族基を、XおよびYは同一もしくは異なり、R₁-O-で表される基、-N(R₂)R₃で表されるアミノ基、-SR₄で表される基、シアノ基、ニトロ基、-COOR₅、-OCOR₆で表されるエステル基、-CON(R₇)R₈、-N(R₉)COR₁₀で表されるアミド基、-R₁₁で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を表し、ここでR₁～R₁₁は同一または異なり、炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を表す〕
で表されるカルボン酸と、尿素誘導体との固溶体

からなることを特徴とする新規な芳香族系非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細には大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えばレーザー光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表れることをいう。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ処理、情報処理または光通信

システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては、LiNbO₃を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴う欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。

これは、有機物の応答が主として、 π 電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいためであることが確かめられ、報告されているからである。例えば、エイシーエス シンポジウムシリーズ、233巻 (ACS Symposium Series 第233巻、1983) に数多くの報告例がなされている。

ルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、さらにベンゼン環に種々の置換基を導入することで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。

一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服するために、本発明者は、先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し（特願昭63-72080号明細書、特願昭63-720821号明細書）、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることに成功している。

第2 高調波を発生する化合物として、非対称中心の結晶構造をとる尿素がある。ところが、尿素は、その分子構造から容易に判断できるように共役系が存在しないために大きい非線形光学性能を

本発明で問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子または結晶で対象中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物では、分子のレベルでは大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果のゆえにより安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現されないという問題があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の1/2波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延長することは有利でないことが多い。

例えば、下記一般式 (I) で表されるような力

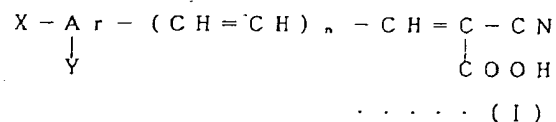
発現することは本質的に困難となる。

(發明が解決しようとする課題)

本発明は、種々の非線形光学素子のための二次の非線形発生能を増大させた、反転対称性のない結晶性化合物を提供することを目的とする。

〔課題解決のための手段〕

本発明は、下記一般式（Ⅰ）



〔式中、 n は 0、1 または 2 を、 A_r は炭素数 5 ～ 14 の芳香族基を、 X および Y は同一もしくはは異なり、 R_1 -O- で表される基、
-N(R_2) R_3 で表されるアミノ基、-SR $_4$ で表される基、シアノ基、ニトロ基、-COOR $_5$ 、
-OCOR $_6$ で表されるエステル基、
-CON(R_7) R_8 、-N(R_9)COR $_{10}$ で表されるアミド基、-R $_{11}$ で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を表し、ここで R_1 ～ R_{11} は同一もしくは異なり、炭素数 1 ～ 8

の炭化水素基、または水素原子を表す)で表されるカルボン酸と、尿素誘導体との固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族系非線形光学材料である。

一般式(1)において、Arは炭素数5~14の芳香族基を示す。このArとしては、例えばピリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサントゲンから誘導される基を挙げることができる。なかでも、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(1)において、XおよびYは前記基を示すが、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリロキシ基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-

プロピル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基などのアルキルチオ基、フェニルチオ基などのアリールチオ基；シアノ基；ニトロ基；Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、n-ブチルエステル基、フェニルエステル基のような-COOR₁で表されるエステル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような-O-COOR₁で表されるエステル基；Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアノニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリド基のような-CON(R₂)R₁で表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ブチリルアミド基、ベンゾイルアミド

基のような-N(R₂)COR₁で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基のような炭化水素基が挙げられ、好適にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基などのアリロキシ基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基などのアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基；フェニルチオ基などのアリールチオ基；シアノ基；ニトロ基；Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のような-COOR₁で表されるエステル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような-O-COOR₁で表されるエステル基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアノニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のような-CON(R₂)R₁で

表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような-N(R₂)COR₁で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、n-プロピル基のような炭化水素基である。

また、一般式(1)において、XおよびYのいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は-CH=CH-基とp-位またはo-位にあることが好ましく、ともに水素原子以外の場合はp-位およびo-位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高からしめるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式(1)は、シアノ基、カルボキシ基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあうためには共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このため、共役長はあまり長くしてはならない。

一般式(1)で表されるカルボン酸としては、

例えば次の化合物を挙げることができる。

3-フェニル-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ヘキシル

プロペノン酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブタニルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸；

3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およ

ブオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-プロピルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-デカンチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

3-(p-シアノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロペノン酸；

3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノ

ブo-置換誘導体；

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-プロピオニルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-プロピルフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ペンチルフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p-デカンフェニル)-2-シアノプロペノン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体などの置換フェニル-2-シアノプロペノン酸誘導体；

2-シアノ-5-フェニル-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2, 4-

ーペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルチオフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピオニルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

ル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体などの置換フェニル-2-シアノ-2, 4-ペンタジエン酸誘導体；

ルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体などの置換フェニル-2-シアノ-2, 4-ペンタジエン酸誘導体；

2-シアノ-7-フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸ならびにm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－7－（p－ブ
ロビロキシフェニル）－2，4，6－ヘブタ
トリエン酸、2－シアノ－7－（p－ブチルオキシ
フェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸なら
びにそれらのm－およびo－置換誘導体；

2－シアノ－7－（p－メチルチオフェニル）－
2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－7
－（p－エチルチオフェニル）－2，4，6－ヘ
ブタトリエン酸、2－シアノ－7－（p－プロピ
ルチオフェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン
酸、2－シアノ－7－（p－ブチルチオフェニル）
－2，4，6－ヘブタトリエン酸ならびにそれら
のm－およびo－置換誘導体；

2－シアノ－7－（p－シアノフェニル）－2，
4，6－ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm－
およびo－置換誘導体；

2－シアノ－7－（p－メチルオキシカルボニル
フェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2
－シアノ－7－（p－エチルオキシカルボニルフ
ェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－

ェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－
シアノ－7－（p－モノエチルアミドフェニル）
－2，4，6－ヘブタトリエン酸ならびにそれら
のm－およびo－置換誘導体；

2－シアノ－7－（p－ニトロフェニル）－2，
4，6－ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm－
およびo－置換誘導体；

2－シアノ－7－（p－メチルフェニル）－2，
4，6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－7－
（p－エチルフェニル）－2，4，6－ヘブタ
トリエン酸、2－シアノ－7－（p－プロピルフ
ェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－シ
アノ－7－（p－ブチルフェニル）－2，4，6
－ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm－および
o－置換誘導体などのフェニル置換－2，4，6
－ヘブタトリエン酸誘導体；

3－（3－インドリル）－2－シアノプロベノン
酸、3－（5－クロロ－3－インドリル）－2シ
アノプロベノン酸、2－シアノ－5－（2－イン
ドリル）－2，4－ペンタジエン酸、2－シアノ

シアノ－7－（p－プロピルオキシカルボニルフ
ェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－
シアノ－7－（p－ブチルオキシカルボニルフ
ェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン酸ならびに
それらのm－およびo－置換誘導体；

2－シアノ－7－（p－アセチルオキシフェニル）
－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－
7－（p－プロピオニルオキシフェニル）－2，
4，6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－7－
（p－ブタノイルオキシフェニル）－2，4，6
－ヘブタトリエン酸ならびにm－およびo－置換
誘導体；

2－シアノ－7－（p－ジメチルアミドフェニル）
－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－
7－（p－ジエチルアミドフェニル）－2，4，
6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－7－（p－
ジプロピルアミドフェニル）－2，4，6－ヘブ
タトリエン酸、2－シアノ－7－（p－ジブチル
アミドフェニル）－2，4，6－ヘブタトリエン
酸、2－シアノ－7－（p－モノメチルアミドフ

－5－（3－インドリル）－2，4－ペンタジ
エン酸、2－シアノ－5－（5－クロロ－3－イン
ドリル）－2，4－ペンタジエン酸、2－シアノ
－7－（3－インドリル）－2，4，6－ヘブタ
トリエン酸、2－シアノ－7－（2－インドリル）
－2，4，6－ヘブタトリエン酸、2－シアノ－
7－（5－クロロ－3－インドリル）－2，4，
6－ヘブタトリエン酸、3－ピリジン－2－シア
ノプロベノン酸、5－ピリジン－2－シアノ－2，
4－ペンタジエン酸、7－ピリジン－2－シアノ
－2，4，6－ヘブタトリエン酸、3－カルバゾ
ール－2－シアノプロベノン酸、5－カルバゾ
ール－2－シアノ－2，4－ペンタジエン酸、7－
カルバゾール－2－シアノ－2，4，6－ヘブタ
トリエン酸。

尿素誘導体とは、尿素、および少なくとも尿素
のアミノ基の水素の一つがアルキル基、ヒドロキ
シアルキル基、ハロアルキル基などで非対称に置
換されたものを指す。好ましくは、尿素、1，1
－ジメチル尿素、1，1－ジエチル尿素、1，1

ージメチロール尿素、エチル尿素をあげることができ、これらは市販のものをそのまま、あるいは適宜、適当な溶媒から再結晶精製して用いることができる。

本発明の固溶体は、一般式 (I) で表されるカルボン酸と尿素誘導体とがモル比で 1 : 5 ~ 5 : 1 から好ましく形成される。

固溶体の形成は、熔融物、固相あるいは適当な溶媒の中での混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフランらの環状エーテル類を好ましく挙げることができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、尿素誘導体の融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸と尿素誘導体との固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学

応用分野に適用することができる。

[実施例]

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中、%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中、第2高調波発生の測定は、次のように行った。

すなわち、エス・ケー・クルツ (S. K. Kurtz) らによるジャーナル オブ アプライド フィジックス (J. Appl. Phys.) 39巻、3798頁 (1968年) 中に記載されている方法に準拠して本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd : YAGレーザ (2 KW / 2 Hz パルス) の 1.06 μ m の光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例1『2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエノン酸〔カルボン酸(1)〕の合成』

1. 7.2 g の水酸化ナトリウムを含む 40 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 2.51 g を加え、さらに攪拌下に p-メトキシシナマルデヒド
2. 7.6 g を加えて、85℃に加熱し、40時間攪拌を継続した。反応終了後、1.2 N の塩酸に加えて固体を回収した。

この固体をメタノール/水混合溶媒で再結晶し目的物 2.7 g を得た。このものの融点は、230℃、元素分析値は、C : 68.00%、H : 4.90%、N : 5.99% となり、計算値の C : 68.10%、H : 4.85%、N : 6.11% とよい一致を示した。

紫外可視スペクトルの吸収極大波長は、375 nm (メタノール溶媒中) であった。

参考例2『2-シアノ-3-(4-ニトロケイヒ酸)〔カルボン酸(2)〕の合成』

12.77 g の水酸化ナトリウムの 400 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 30.39 g を溶解させたのち、窒素雰囲気下に p-ニトロベンズアルデヒド 29.76 g を加え、51時間攪拌加熱還

流を継続した。反応後、1.2 N 塩酸に加え、沈澱を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を2回繰り返して、収率 51% で結晶を得た。

融点 207℃、元素分析値は、C : 55.91%、H : 2.93%、N : 12.80% となり、計算値の C : 55.02%、H : 2.75%、N : 12.84% とよい一致を示した。

λ_{max} は、302 nm であった。

参考例3『3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸〔カルボン酸(3)〕の合成』

p-ニトロベンズアルデヒド 29.76 g に代えて、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド 25.38 g を用いる以外は、参考例2と同様にシアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液中で行い、得られた固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して目的物 19.84 g を得た。

融点は 206.1℃、元素分析値は C : 61.94%、H : 4.78%、N : 6.04% となり、計算値の C : 61.79%、H :

4. 76%, N: 6. 01%とよい一致を示した。

λ_{max} は、353 nmであった。

赤外吸収スペクトルには、波数 $2,221\text{ cm}^{-1}$ に CN基、 $1,596\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,573\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,512\text{ cm}^{-1}$ にベンゼン環ならびに共役二重結合の存在を認めた。

参考例4～9『各種カルボン酸（カルボン酸4～10）』の合成』

参考例3と同様な方法で第1表に示す各種カルボン酸（カルボン酸（4～9））（それぞれ参考例4～10に対応する）を合成した。

（以下余白）

第1表

カルボン酸番号	化学構造	融点 ℃	λ_{max}
4	<chem>H3CO-C6H4-CH=C(C#N)COOH</chem>	229	320
5	<chem>(H3C)2N-C6H4-CH=C(C#N)COOH</chem>	226	399
6	<chem>(H3C)2N-C6H4-CH=CH-CH=C(C#N)COOH</chem>	288	440
7	<chem>C6H5-CH=C(C#N)COOH</chem>	210	295
8	<chem>C6H5-CH=CH-CH=C(C#N)COOH</chem>	212	320
9	<chem>C6H5-CH=CH-CH=CH-CH=C(C#N)COOH</chem>	238	360
10	<chem>C6H4(N)-CH=C(C#N)COOH</chem>	254	380

実施例1『固溶体の形成（形成方法（A））』

参考例1で得られたカルボン酸（1）2.0 gと1,1-ジメチル尿素2.0 gを粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール60 mlに加熱溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで4.0 gの黄色結晶を得た。

この固体を粉砕し第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例2『固溶体の形成（形成方法（B））』

参考例1で得られたカルボン酸（1）2.0 gと1,1-ジメチル尿素2.0 gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを170℃に20分静置した。

混合系は、均一な液状となり室温に冷却すると結晶固体が析出した。

この結晶をよく粉砕して第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例3～11（固溶体の形成）

実施例1の形成方法（A）または実施例2の形成方法（B）で第2表のカルボン酸番号のカルボン酸と尿素誘導体との固溶体を作成し、その第2

高調波（SHG）発生能（対尿素比）を調べた。

結果を第2表に示す。

なお、第2表中、尿素誘導体欄の「C」は、1,1-ジメチル尿素を、「D」は1,1-ジエチル尿素を、「E」は尿素を示す。また、「モル比」は尿素誘導体／カルボンを示す。

第2表

実施例	カルボン酸番号	尿素誘導体	モル比	形成方法	SHG発生能
3	10	C	0.5	B	15
4	3	C	0.8	B	3
5	4	C	2.8	A	2
6	2	C	3.0	B	8
7	5	C	1.7	A	5
8	6	C	3.5	B	8
9	7	C	1.2	B	3
10	8	D	2.4	B	5
11	9	E	4.0	B	9

〔発明の効果〕

本発明のシアノ基を含む各種カルボン酸と尿素誘導体の反転対称性のない固溶体は、非線形光学効果が大きいので光データ処理、情報処理または光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として広く利用することができる。

特許出願人 帝 人 株式会社

代理人 弁理士 白 井 重 隆